Ueber die

# Einwirkung von Phenyl-i-cyanat

auf

# organische Amidosäuren.

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der philosophischen Doktorwürde**

vorgelegt der

**hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel**

von

**Fritz Ganser**
aus Stolberg in Preussen.

**Erlangen, 1896.**
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Basel.

Referent: Herr Prof. Dr. R. Nietzki.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

**Verfasser.**

Vorliegende Arbeit wurde als Dissertationsschrift im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen im S.-S. 1894, W.-S. 1894/95 und S.-S. 1895 angefertigt.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Paal, an dieser Stelle den herzlichsten Dank auszusprechen für die mir in Rat und That gezeigte gütige Unterstützung, sowie auch Herrn Professor Dr. Otto Fischer für das dem Verlaufe dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse bestens zu danken.

---

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0087

# Einleitung.

Die bekannte grosse Reaktionsfähigkeit des Phenyl-i-cyanats (auch Phenylcarbonimid oder Carbanil genannt) hat schon zu den verschiedensten Arbeiten wie auch zu Synthesen Veranlassung gegeben.

Mit Wasser verbindet sich Phenyl-i-cyanat zu Diphenylharnstoff:

$$2\ C_6H_5 \cdot N : CO + H_2O = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases} + CO_2.$$

Mit den Alkoholen und Phenolen entstehen Ester der Carbanilsäure:

$$C_6H_5 \cdot N : CO + C_2H_5 \cdot OH = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

$$C_6H_5 \cdot N : CO + C_6H_5 \cdot OH = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ O \cdot C_6H_5. \end{cases}$$

Aehnlich wie auf Alkohole und Phenole wirkt Phenyl-i-cyanat auch auf die Aldoxime und Ketonoxime, indem in ihnen der Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt wird:

$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot OH + CO : N \cdot C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Ebenso wie das Hydroxyl reagiert auch die Sulfhydroxylgruppe SH:

$$C_2H_5 \cdot SH + CO \cdot N : C_6H_5 = CO\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ S \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

Mit Ammoniak bildet Phenyl-i-cyanat Carbanilamid:

$$C_6H_5 \cdot N:CO + NH_3 = CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

Mit primären und sekundären Aminen entstehen entsprechende Alkylverbindungen, und analog reagiert Phenyl-i-cyanat auch mit den Diazoamidoverbindungen, indem der Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt wird:

$$C_2H_5 \cdot NH_2 + CO:N \cdot C_6H_5 = CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3 + CO:N \cdot C_6H_5 = CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

$$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot R + CO:N \cdot C_6H_5 = C_6H_5N:N \cdot N \cdot R \begin{matrix} \\ >CO \\ C_6H_5 \cdot NH \end{matrix}$$

Während nun Phenyl-i-cyanat mit primären und sekundären Amidokohlenwasserstoffen glatt unter Bildung der entsprechenden phenylierten Harnstoffe reagiert, verläuft die Einwirkung desselben auf Amidosäuren, wie aus dem bisher vorliegenden geringen experimentellen Material ersichtlich, nur ausnahmsweise normal, so erhielt B. Kühn[1]) aus Phenyl-i-cyanat und $\alpha$-Amidopropionsäure ein Gemenge von Diphenylharnstoff und Methylphenylhydantoïn, aus welchem erst durch Behandlung mit alkoholischem Kali die gesuchte $\alpha$-Phenylureïdopropionsäure gewonnen werden konnte. Auch die Anthranilsäure liefert nach Gumpert[2]) mit Phenyl-i-cyanat keine Ureïdosäure, sondern o-Amidobenzoyldiphenylharnstoff.

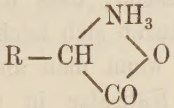
Bei analogen Arbeiten, d. h. bei der Einwirkung von aromatischen Senfölen auf die Amidosäuren der Fettreihe fand Aschan[3]), dass sich eine glatte Reaktion unter Bildung

1) Chem. Ber. 27. 2880.

2) Journ. f. prakt. Chem. (2) 32. 292.

3) Chem. Ber. 17. 420.

von Thiohydantoïnen beim Zusammenschmelzen unter Wasseraustritt vollzog. Diese Bildungsweise war aber insofern keine allgemeine zu nennen, als dieselbe sich nur zur Gewinnung von Körpern der aromatischen Reihe anwenden liess. Senföle der aliphatischen Reihe konnte der genannte Autor mit den Amidosäuren nicht in gleicher Weise unter Bildung von Thiohydantoïnen zur Reaktion bringen. Die Unfähigkeit der Amidosäuren der Fettreihe mit Senfölen leicht und glatt unter Bildung von Derivaten des Thioharnstoffs zu reagieren, muss zunächst gegenüber dem Verhalten aller anderen primären Amine gegen Senföle, die sich bekanntlich schon in der Kälte mit grosser Heftigkeit zu vereinigen pflegen, auffallend erscheinen. Man kann, wie W. Markwald[1]) später durch Versuche dargethan hatte, fette wie aromatische Senföle in alkoholischer Lösung mit Glycocoll stundenlang kochen, ohne dass sie auch nur teilweise aufeinander reagieren. Den Grund für diese Erscheinung glaubte letzterer in der Konstitution der Amidosäuren suchen zu dürfen, welche schon früher, ohne dass man allerdings schlagende Gründe für diese Annahme anführen konnte, vielfach als salzartige Körper von der Formel



angesehen wurden. W. Markwald nahm nun an, dass, wenn vorstehende Formel die Konstitution der Amidosäuren richtig wiedergebe, diese Säuren in alkalischer Lösung, in welcher sie in Form der Alkalisalze $R-CH\cdot(NH_2)-COOM$ enthalten sein mussten, die Eigenschaften der anderen primären Amine teilen und sich also auch gegen Senföle reaktionsfähig erweisen würden. Seine Versuche haben auch das von der Theorie Vorausgesagte durchaus bestätigt. In alkalischer Lösung reagierten alle von Markwald untersuchten Amidosäuren bereits in der Kälte unter starker Erhitzung

1) Chem. Ber. 24. 3279.

mit allen Senfölen, wobei sich die entsprechenden Thiohydantoïnsäuren bildeten.

Einen hierzu nicht weniger interessanten Beitrag liefert eine Arbeit von A. Stewart[1]), der zu einer Synthese von Diketodialkylchinazolinen Phenyl-i-cyanat auf Säureamine einwirken liess und hierdurch eine ganze Reihe analoger Anlagerungsprodukte von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot NH \cdot R \\ NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

erhielt, von denen er dann erst durch Anhydrisieren zu den gewünschten Diketodialkylchinazolinen gelangte.

Es zeigt sich also, dass, sobald eine freie Carboxylgruppe nicht mehr vorhanden ist, auch die Amidosäuren mit den Senfölen sowohl wie besonders mit Phenyl-i-cyanat glatt reagieren.

Ganz unabhängig hiervon fand C. Paal[2]), nachdem er auch bei den Peptonen eine Amidosäurenatur dem Phenyl-i-cyanat gegenüber konstatiert hatte, da diese in wässeriger alkalischer Lösung mit letzteren Phenylureïdopeptone liefern, auf dieser Beobachtung fussend, dass die Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf Amidosäuren sich leicht und mit quantitativer Ausbeute vollzieht, wenn man an Stelle der freien Säuren ihre Natron- oder Kalisalze in wässeriger Lösung verwendet.

C. Paal hat damals Amidoessigsäure, $\alpha$-Amidopropionsäure und o- und m-Amidobenzoësäure dieser Reaktion unterworfen.

Im Anschluss hieran habe ich auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor C. Paal o-, m- und p-Amidozimmtsäure, Sulfanilsäure sowie auch eine sekundäre Amidosäure: „Sarkosin“ (Methylamidoessigsäure) in gleicher Weise behandelt.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 49. 318.
2) Chem. Ber. 27. 974.

Es hat sich dabei ergeben, dass sämmtliche vorgenannte Amidosäuren in glatter Weise mit Phenyl-i-cyanat die entsprechenden Ureïdosäuren liefern. Die Reaktion darf somit als allgemein giltig angesehen werden.

Zur Darstellung der Phenylureïdosäuren werden in enghalsigen Kolben äquimolekulare Mengen der betreffenden Amidosäuren und festes Aetznatron in Wasser gelöst und zwar verwendet man am zweckmässigsten auf 1 Teil Säure 8—10 Teile Wasser, bei schwer löslichen Körpern, dem Löslichkeitsverhältnisse entsprechend, mehr. Hierauf gibt man die berechnete Menge Phenyl-i-cyanat (1 Molekül) hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches. Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein, die man durch zeitweilige äussere Kühlung des Kolbens mässigt.

Nach beendigter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der betreffenden Ureïdosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendiert, welcher aber nur bei Anwendung eines Ueberschusses von Aetzalkali in grösserer Quantität auftritt.

Aus der, wenn nötig, filtrierten Lösung wird die Ureïdosäure frei von Nebenprodukten und in quantitativer Ausbeute durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt.

## Experimenteller Teil.

### Phenyl-i-cyanat und o-Amidozimmtsäure.

#### o-Phenylureïdozimmtsäure.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH.$

Die Säure, wie in der Einleitung erwähnt dargestellt, fällt beim Ansäuern der Natronsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure aus. Der Niederschlag ist gallertartig und gleicht frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd. Aus absolutem Alkohol, in welchem sich die Ureïdosäure erst langsam nach längerem Kochen löst, krystallisiert sie in mikroskopisch kleinen weissen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 236°. Sie ist leicht löslich in Eisessig, mässig in Aceton und Essigäther, fast unlöslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sowie absolut unlöslich in Wasser. 1 Teil Säure löst sich ungefähr in 230 Teilen absoluten Alkohols in der Kälte.

In ätzenden Alkalien löst sich die Säure leicht, in kohlensauren erst bei mässigem Erhitzen.

Es ergaben:

I. 0,1753 S. = 0,4364 $CO_2$ und 0,0817 $H_2O$

II. 0,1364 S. = 12,5 ccm N bei $t = 17^0 + \beta = 729$ mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}N_2O_3$ | I. | II. |
| C 68,08 % | 67,88 % | |
| H 4,96 % | 5,18 % | |
| N 9,93 % | | 10,19 %. |

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade partielle Zersetzung.

Das

**Silbersalz.**

$C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$

fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes als amorpher gallertartiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und analisiert.

0,1466 S. ergaben 0,0406 Ag.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$ | |
| Ag 27,76 % | 27,69 %. |

**Aethylester.**

$C_{16}H_{13}N_2O_3 \cdot C_2H_5$.

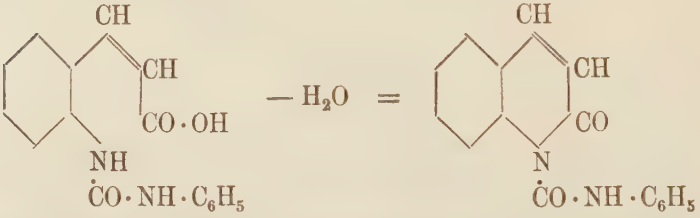
Die feingepulverte Säure wurde mit der ungefähr 10—15fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und in die Mischung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die Säure schliesslich vollständig löst. Um einer Zersetzung in der Hitze vorzubeugen, wurde die alkoholische Salzsäure im luftverdünnten Raum über Aetzkali verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der sich noch in Lösung befindliche Ester fällt dabei als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Zur Trennung des Esters von etwa unangegriffen gebliebener freier Säure wurde alles in einen Scheidetrichter gespült, mit etwas Sodalösung versetzt und mit Aether extrahiert. Der Ester wird leicht vom Aether aufgenommen, der ätherische Auszug fluoresciert blauviolett. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Ester als weisse krystalline Masse zurück, die aus verdünntem Alkhol in mikroskopisch kleinen büschelförmigen weissen Nädelchen krystallisiert, welche bei 112° schmelzen. Der Ester löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, sowie in heissem Benzol, in Essigäther und Aceton schon in der Kälte. Durch wässeriges Alkali wird die Verbindung leicht verseift. Wird die Substanz für sich allein im Reagensrohr erhitzt, so schmilzt sie ohne Zersetzung und bleibt amorph.

Es ergaben:

0,1685 S. = 0,4295 $CO_2$ und 0,0903 $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{18}H_{18}N_2O_3$ | |
| C 69,67 % | 69,49 % |
| H 5,81 % | 5,93 %. |

Der Körper wurde auch mit kalter concentrierter Schwefelsäure behandelt, um eventuell durch innere Kondensation zu einem Abkömmling des Carbostyrils von nachstehender Formel zu gelangen,




doch blieb der Ester hierbei unverändert. Als hierauf in der Wärme operiert und zwei Stunden auf dem Wasserbade bei 100° erhitzt wurde, schien sich eine entsprechende Sulfosäure gebildet zu haben, die jedoch ununtersucht blieb.

### o-Phenylureïdodihydrozimmtsäure.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

1 Teil o-Phenylureïdozimmtsäure wurde in ungefähr 50 Teilen Wasser und der eben nötigen Menge Natronlauge in einer Stöpselflasche gelöst und in die Lösung allmälig unter kräftigem Umschütteln zweiprozentiges Natriumamalgam in grossem Ueberschuss eingetragen. Nach Vollendung der Reduktion wurde die alkalische Lösung vom Quecksilber abgegossen, filtriert und mit concentrierter Salzsäure versetzt. Die Hydrosäure fällt als flockiger amorpher Niederschlag aus, welcher tüchtig ausgewaschen wurde. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, scheidet sich die Säure in kleinen mikroskopischen rhombischen Täfelchen aus, die

bei 168° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Aether.

Es ergaben:

0,1714 S. = 0,4268 $CO_2$ und 0,0855 $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{16}N_2O_3$ | |
| C 67,61 % | 67,91 % |
| H 5,63 % | 5,54 %. |

**o-Phenylureïdodibromzimmtsäure.**

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$.

Zur Darstellung derselben wurde 1 Teil o-Phenylureïdozimmtsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, dieses in Chloroform gelöst, jene in solchem suspendiert, zusammengegossen und im Dunkeln einige Stunden stehen gelassen, wobei sich die Flüssigkeit schliesslich beinahe vollständig entfärbte, während die Substanz sich am Boden absetzte. Um das überschüssige Brom zu vertreiben, wurde die Flüssigkeit im Vacuum über Aetzkali verdunstet. Der Rückstand wurde mit siedendem Alkohol aufgenommen und zur Reinigung mit Wasser gefällt. Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen warzenförmig geordneten Nädelchen vom Schmelzpunkt 227°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Aceton, spurenweise in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

Es ergaben:

0,2735 S. = 0,2311 AgBr.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{14}N_2O_3Br_2$ | |
| Br 36,20 % | 35,94 % |

## Phenyl-i-cyanat und m-Amidozimmtsäure.

### m-Phenylureïdozimmtsäure.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH.$

Nach der in der Einleitung beschriebenen Weise dargestellt fällt die Säure beim Ansäuern des wasserlöslichen Natriumsalzes als weisser amorpher Niederschlag aus, der sich in heissem absoluten Alkohol nur sehr schwer löst und beim Erkalten in weissen, mikroskopisch kleinen büschelförmig geordneten Nädelchen sich auscheidet, die bei 249° schmelzen. Die Säure ist löslich in Eisessig, aus dem sie beim Erkalten warzenförmig auskrystallisiert, nur schwer in Aceton und Essigäther, in anderen Lösungsmitteln wie Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. 1 Teil Säure löst sich ungefähr in 314 Teilen kalten absoluten Alkohols.

Es ergaben:

I. 0,1597 S. = 0,3991 $CO_2$ und 0,0747 $H_2O$

II. 0,1715 S. = 14,9 ccm N bei $t = 15^0 + \beta = 730$ mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}N_2O_3$ | I. | II. |
| C 68,08 % | 68,13 % | |
| H 4,96 % | 5,19 % | |
| N 9,93 % | | 9,77 %. |

Die Säure löst sich ziemlich schwer in ätzenden Alkalien, in kohlensauren noch bedeutend schwerer. Das Ammoniumsalz dissociiert zum grossen Teil beim Eindampfen auf dem Wasserbade.

Das

### Silbersalz

$C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$

wurde auf Zusatz von Silbernitrat zur Natriumsalzlösung als weisser amorpher lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. Derselbe wurde nach tüchtigem Auswaschen und Trocknen analysiert.

Es ergaben:

0,1761 S. = 0,0488 Ag.

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$ | | |
| Ag | 27,76 % | 27,71 % |

### Aethylester.

$C_{16}H_{13}N_2O_3 \cdot C_2H_5$.

Derselbe wurde nach derselben Methode dargestellt, wie der weiter oben beschriebene Ester der analogen o-Ureïdosäure. Er wird vom Aether weniger leicht aufgenommen wie ersterer. Aus verdünntem Alkohol scheidet er sich in kleinen warzenförmig geordneten Nädelchen aus, die bei 148° schmelzen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Der Ester löst sich leicht in heissem Alkohol, in Essigäther und Chloroform schon in der Kälte, mässig in Benzol, aus welchem er auch in schönen weissen mikroskopisch kleinen Nädelchen erhalten werden kann. Durch wässeriges Alkali wird die Verbindung verhältnismässig schwer, leichter mit alkoholischem Kali verseift.

Es ergaben:

0,2002 S. = 16,2 ccm N bei $t = 17°$ und $\beta = 742$ mm.

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{18}H_{18}N_2O_3$ | | |
| N | 9,03 % | 9,16 % |

### m-Phenylureïdodihydrozimmtsäure.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

1 Teil m-Ureïdozimmtsäure wurde, da ihr Natriumsalz ziemlich schwer löslich ist, mit ungefähr 200 Teilen Wasser und der berechneten Menge Natronlauge in einer Stöpselflasche aufgenommen und wie oben mit einem Ueberschuss von 2 %igem Natriumamalgam reduziert. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung fällt die Dihydrosäure gallertartig aus. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man mikroskopisch kleine warzenförmige weisse Kryställchen, die

bei 180° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, Essigäther und in Aceton, sehr mässig in Chloroform, fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Es ergaben:

0,2129 S. = 0,5278 $CO_2$ und 0,1147 $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{16}N_2O_3$ | |
| C 67,61% | 67,59% |
| H 5,63% | 5,96% |

**m-Phenylureïdodibromzimmtsäure.**

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$.

Dieselbe wurde dargestellt, wie die schon beschriebene analoge o-Verbindung. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in undeutlich ausgebildeten mikroskopisch kleinen Körnchen, aus Eisessig, in dem sie leicht löslich ist, in kleinen büschelförmig geordneten weissen Nädelchen von Schmelzpunkt 240°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton, ist jedoch fast unslöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Es ergaben:

0,2159 S. = 0,1820 AgBr.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{14}N_2O_3Br_2$ | |
| Br 36,20% | 35,85% |

**Phenyl-i-cyanat und p-Amidozimmtsäure.**

**p-Phenylureïdozimmtsäure.**

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Die p-Amidozimmtsäure wurde nach der von Gabriel[1]) angegebenen Methode dargestellt und kam wegen ihrer

1) Chem. Ber. 15. 2299.

Eigenschaft, sich leicht an der Luft zu verharzen, sofort feucht zur Verwendung. Die gewünschte Neutralisation wurde durch Titration erreicht und nach der verbrauchten $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge die molekulare Gewichtsmenge Phenyl-i-cyanat berechnet. Verschiedene Versuche, die p-Amidozimmtsäure trocken zu verwenden, gaben stets schlechte Resultate. Beim Ansäuern der Natronsalzlösung fällt die Ureïdosäure als amorphe gallertartige Masse aus. Krystallisiert man sie aus heissem absoluten Alkohol um, so erhält man prächtige kleine silberglänzende Nädelchen, die bei 252° schmelzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser sowie in Chloroform und Benzol, in absolutem Alkohol löst sie sich schwer und erst nach längerem Kochen, sie ist schwer löslich in Essigäther, leichter in Eisessig.

1 Teil Säure löst sich ungefähr in 391 Teilen kalten absoluten Alkohols.

Die Säure löst sich schwer in ätzenden Alkalien, in kohlensauren erst nach längerem Kochen.

Es ergaben:

I. 0,1691 S. = 0,4211 $CO_2$ und 0,0806 $H_2O$

II. 0,1495 S. = 13,3 ccm N bei t = 20° und $\beta$ = 745 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}N_2O_3$ | I. | II. |
| C 68,08% | 67,88% | |
| H 4,96% | 5,25% | |
| N 9,93% | | 9,97% |

Das Ammonsalz, durch Kochen der freien Säure mit Ammoniak erhalten, dissociiert schon grösstenteils beim Erkalten.

Das

**Silbersalz**

$C_{16}H_{13}C_2O_3Ag$

fällt beim Zusammenbringen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat als weisser amorpher voluminöser ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus.

Es ergaben:

0,1074 S. = 0,0388 Ag.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{13}N_2O_3Ag$ | |
| Ag 27,76 % | 27,18 % |

**Aethylester.**

$C_{16}H_{13}N_2O_3 \cdot C_2H_5$.

Derselbe lässt sich auf dieselbe Weise gewinnen wie die der analogen o- und m-Verbindungen, doch wird dieser verhältnismässig schwerer vom Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Ester krystallinisch zurück. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in kleinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 204°. Er lässt sich ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen, schwer in heissem Benzol und Chloroform. In Essigäther und Aceton löst er sich schon in der Kälte. Die ätherische Lösung fluoresciert wie die des o-Esters schwach blauviolett. Durch Alkalien lässt sich der Ester nur schwer verseifen.

Es ergaben:

0,1469 S. = 11,8 ccm N bei t = 17° und $\beta$ = 742 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{18}H_{18}N_2O_3$ | |
| N 9,03 % | 9,10 % |

**p-Phenylureïdodihydrozimmtsäure.**

$C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Säuert man die reduzierte alkalische Lösung mit Salzsäure an, so erhält man die freie Hydrosäure als gallertartige amorphe Masse. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert schied sie sich teils in büschelförmig geordneten Nädelchen, teils in quadratischen Blättchen aus, die bei 218° schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Aceton, Essigäther und Eisessig, aus welch letzterem sie auch in schönen bü-

schelförmigen Nädelchen auskrystallisiert, sie ist fast unlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Es ergaben:

0,1275 S. = 0,3155 $CO_2$ und 0,0678 $H_2O$.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{16}N_2O_3$ | |
| C 67,61 % | 67,45 % |
| H 5,63 % | 5,88 %. |

### p-Phenylureïdodibromzimmtsäure.

$C_6NH_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$.

Auch hier vollzieht sich die Bromierung in gleicher Weise. Krystallisiert man das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man längliche mikroskopische kleine viereckige Täfelchen, die bei 165° anfangen zu verkohlen und bei höheren Temperaturen bis zu 250° immer mehr zusammensintern, ohne zu schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Aceton, Essigäther und Eisessig, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Aether und Benzol.

Es ergaben:

0,1151 S. = 0,0974 AgBr.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{14}N_2O_3Br_2$ | |
| Br 36,20 % | 35,97 %. |

## Phenyl-i-cyanat und Sulfanilsäure.

### Phenylureïdobenzolsulfosäure.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

Auf das im Handel käufliche sulfanilsaure Natrium liessen wir unter gleichen Bedingungen Phenyl-i-cyanat einwirken, wobei sich schon während der Reaktion das Natriumsalz der Ureïdosäure in silberglänzenden kleinen weissen Blättchen abscheidet und zuletzt das ganze Kölbchen mit einem dicken Krystallbrei erfüllt. Um den sich nebenbei bildenden Diphenylharnstoff, der meistens in geringer Menge vorhanden

ist, zu beseitigen, verdünnt man mit Wasser und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade, wobei das Natriumsalz in Lösung geht, welches man alsdann leicht von dem ungelöst bleibenden Diphenylharnstoff abfiltrieren kann. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich das Natriumsalz wieder in schönen weissen glänzenden Täfelchen aus. Versetzt man die Natriumsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder besser mit concentrierter Salzsäure, so fällt die freie Ureïdosäure in feinen weissen kleinen Nädelchen aus, in verdünnten Lösungen krystallisieren nach längerem Stehen bis zu Centimeter lange feine flache Nadeln aus. Die freie Säure fühlt sich talgig an und ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weshalb ein Auswaschen unmöglich ist. Sie wurde deshalb im Vacuum über Aetzkali getrocknet, und in heissem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten desselben scheidet sich dann die Säure teils in concentrisch geordneten Nadeln, teils auch in derberen Prismen aus. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether scheidet sie sich als Oel ab und wird erst beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft fest. Dem Licht und der Luft längere Zeit ausgesetzt färbt sich die Säure leicht rot. Die Substanz ist leicht löslich auch in Aceton, Methylalkohol und Eisessig, schwer in Essigäther, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol.

Die Säure löst sich leicht in verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien, fällt aber aus concentrierten Lösungen in Form der betreffenden Salze wieder aus.

Bei 270° erleidet der Körper geringe Schwärzung, ohne selbst bei höheren Temperaturen, wie 300°, zu schmelzen.

Es ergaben:

I. 0,3057 S. = 0,5981 $CO_2$ und 0,1210 $H_2O$

II. 0,1429 S. = 12,1 ccm N bei t = 21° und $\beta$ = 747 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{13}H_{12}N_2SO_4$ | I. | II. |
| C 53,42% | 53,35% | |
| H 4,11% | 4,36% | |
| N 9,59% | | 9,47%. |

### Aethylester.

$C_{13}H_{11}N_2SO_4 \cdot C_2H_5$.

Ein Versuch, den Ester auf gleiche Weise zu gewinnen, wie die der drei Phenylureïdozimmtsäuren misslang, wohl wegen der starken Acidität der Sulfongruppe, dagegen erhielt man ihn leicht, wenn man Jodäthyl auf das Silbersalz einwirken liess. Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil Silbersalz in ungefähr 5 Teilen absoluten Alkohols suspendiert, etwas mehr als die berechnete Menge Jodäthyl zugegeben und das Ganze etwa 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das zurückbleibende Jodsilber wurde abfiltriert, das Filtrat durch Destillation vom überschüssigen Jodäthyl befreit und der Rest im Vacuum verdunstet. Hierbei scheidet sich der Ester teilweise in kleinen Nädelchen aus. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, der Ester fiel hierbei als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Da die Substanz in Wasser etwas löslich ist, empfiehlt es sich, etwas Kaliumcarbonat hinzuzufügen. Der Körper wurde abfiltriert, tüchtig ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. In Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform und Eisessig löst sich der Ester schon in der Kälte, in Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist er jedoch unlöslich. Die Verbindung ist unverseifbar beim Kochen mit Wasser, wird jedoch durch Alkalien leicht verseift.

Es ergaben:

I. 0,1070 S. = 8,8 ccm N bei t 23° und $\beta$ = 742 mm.
II. 0,0620 S. = 0,0453 $BaSO_4$.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{15}H_{16}N_2SO_4$ | I. | II. |
| N 8,75 % | 9,04 % | |
| S 10,00 % | | 10,03 % |

### Natriumsalz.

$C_{13}H_{11}N_2SO_4Na + 2aq$.

Es ist in Wasser leicht löslich und wurde, wie bei der Darstellung der freien Säure angegeben, gewonnen und analysiert.

Es ergaben:

0,3637 S. verloren bei 110° 0,0392aq

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{13}H_{14}N_2SO_4Na + 2aq$ | |
| $H_2O$ 10,29% | 10,78% |

0,3245 S. = 0,0711 $Na_2SO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{13}H_{14}N_2SO_4Na$ | |
| Na 7,32% | 7,09% |

**Calciumsalz.**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ca + 3^1/_2aq.$

Dieses wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium erhalten. Die sofort ausfallende kleinkrystallinische Masse löst sich verhältnismässig leicht in Wasser und fällt beim Erkalten in weissen, kleinen, rhombischen, silberglänzenden Blättchen wieder aus.

Es ergaben:

0,4513 S. verloren bei 110° 0,0424aq

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ca + 3^1/_2aq$ | |
| $H_2O$ 9,19% | 9,39% |

0,1893 S. = 0,0170 CaO

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ca$ | |
| Ca 6,43% | 6,40%. |

Das

**Baryumsalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$

wurde auf Zusatz von Chlorbaryum zur Natronsalzlösung kleinkrystallinisch erhalten. Es löst sich äusserst schwer in Wasser und krystallisiert in kleinen, weissen, concentrisch geordneten Täfelchen wieder aus.

Es ergaben:

0,3967 S. = 0,1272 $BaSO_4$

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ba$ | |
| Ba 19,06% | 18,86% |

### Silbersalz.

$C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$.

Versetzt man die Natriumsalzlösung mit Silbernitrat in der Kälte, so scheidet sich langsam das Silbersalz in kleinen, concentrisch geordneten Nädelchen ab, operiert man dagegen mit heissen Lösungen, so fällt dasselbe sofort in schönen, silberglänzenden, länglichen, weissen Täfelchen aus. Beim Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es sich ziemlich schwer löst, erhält man schöne, sehr lichtbeständige derbe Nadeln.

Es ergaben:

0,3315 S = 0,0805 Ag

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{13}H_{11}N_2SO_4Ag$ | | |
| Ag | 27.06 | 27,00% |

### Kaliumsalz.

$C_{13}H_{11}N_2SO_4K$.

Beim Versetzen der freien, sich in wässriger Lösung befindlichen, Säure mit verdünnter Kalilauge krystallisiert nach längerem Stehen das Kaliumsalz in feinen, flachen bis centimeterlangen Nadeln von weisser, glänzender Farbe aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

### Ammoniumsalz.

$C_{13}H_{11}N_2SO_4NH_4$.

Wird die wässrige Lösung der freien Säure mit Ammoniak versetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht, so scheiden sich beim Erkalten feine, rhombische Täfelchen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das

### Strontiumzalz

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Sr$

fällt auf Zusatz von Strontiumchlorid zur Natriumsalzlösung sofort kleinkrystallinisch aus, es löst sich schwer in heissem Wasser und krystallisiert in flachen, glänzenden Nadeln aus.

Das

**Magnesiumsalz**

$(C_{13}H_{14}N_2MgSO_4)_2$

wurde durch Umsetzung der wässrigen Natriumsalzlösung mit Magnesiumsulfat erhalten. Die krystallinisch ausfallende Masse löst sich verhältnismässig leicht in Wasser und krystallisiert beim Erkalten in flachen Nädelchen aus.

**Cadmiumsalz.**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Cd$

Fügt man zur Natriumsalzlösung Cadmiumsulfat, so erhält man kleine, radialfasrige Nädelchen, die in heissem Wasser leicht löslich sind und aus demselben in schönen, flachen Nadeln auskrystallisieren.

**Zinksalz.**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Zn.$

Dieses wurde mit Zinksulfat gewonnen. Es ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisiert in kleinen, weissen Nädelchen.

**Mangansalz.**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Mn.$

Es fällt auf Zusatz von Mangansulfat zur wässrigen Natriumsalzlösung als weisser Niederschlag aus, der in heissem Wasser leicht löslich ist und in weissen, feinen Nadeln wieder auskrystallisiert.

Das

**Aluminiumsalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_3Al$

scheidet sich mit Aluminiumchloridlösung als kleinkrystallinische nadelige Masse aus, dissociiert aber beim Erhitzen mit Wasser vollständig zu Aluminiumhydroxyd und freier Säure.

**Chromsalz.**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_6Cr_2.$

Wird Chromsulfat zur Natriumsalzlösung gebracht, so scheiden sich nach längerem Stehen grün gefärbte Nädel-

chen aus. Das Salz löst sich leicht in heissem Wasser, jedoch unter partieller Zersetzung, beim Erkalten scheiden sich grün gefärbte, büschelförmig geordnete Nädelchen aus.

Das

**Ferrisalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_3Fe$

fällt auf Zusatz von Eisenchlorid zur Natriumsalzlösung langsam in kleinen, viereckigen Täfelchen aus, die stark gelb gefärbt sind; beim Erhitzen mit Wasser dissociiert das Salz jedoch vollständig.

Das

**Cobaltsalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Co$

wurde bei der Umsetzung mit Cobaltnitrat erhalten, es bildet einen feinkrystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser schwer löslich ist und in prachtvollen, silberglänzenden, flachen Nädelchen von rosa Farbe krystallisiert.

Das

**Nickelsalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Ni$

welches mit Nickelsulfat erhalten wurde, verhält sich wie das Cobaltsalz. Es krystallisiert aus Wasser in glänzenden, flachen Nadeln von grüner Farbe aus.

Das

**Mercurosalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)Hg$

fällt mit Mercuronitrat als krystallinische Masse aus, die in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, es dissociiert beim Kochen mit Wasser teilweise und krystallisiert aus demselben in blättrig gefügten Körnern wieder aus.

Das

**Mercurisalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Hg$

dagegen, mit Mercurinitrat erhalten, fällt als kleinkrystallinischer, körniger Niederschlag aus, der in heissem Wasser fast unlöslich ist.

Das

**Bleisalz**

$(C_{13}H_{11}N_2SO_4)_2Pb.$

fällt auf Zusatz von Bleinitrat in kleinen, nadeligen, concentrisch geordneten Krystallen aus; es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiert in kleinen, dünnen Nädelchen, manchmal auch in derben Prismen aus.

### Phenyl-i-cyanat und Sarkosin.

**Phenylureïdomethylessigsäure.**

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix} \cdot COOH$$

Nach der eingangs beschriebenen Methode dargestellt, fällt die Säure beim Ansäuern des Natronsalzes als weisser, krystalliner Niederschlag aus, der nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarren lässt. Der Körper ist in kaltem Wasser nur schwer löslich, gut in heissem und krystallisiert aus letzterem in sternförmig gruppierten Nädelchen, bei langsamer Ausscheidung auch in schönen, concentrisch geordneten, weissen, gefiederten Nadeln vom Schmelzpunkt 102°. Die Ausbeute war quantitativ.

Die Säure löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, leicht in heissem Essigäther und Alkohol, ist dagegen fast unlöslich in Aether und Chloroform.

Es ergaben:

I. 0,1716 S. = 0,3625 $CO_2$ und 0,0920 $H_2O$.

II. 0,1908 S. = 23,2 ccm N bei t = 16° und $\beta$ = 734 mm.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{10}H_{12}N_2O_3$ | I. | II. |
| C 57,69% | 57,65% | |
| H 5,77% | 5,94% | |
| N 13,46% | | 13,68% |

Ein Versuch, das Silbersalz auf gewöhnlichem Wege durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat darzustellen, misslang, da dasselbe sowohl in Wasser wie in Alkohol leicht löslich ist, und infolgedessen eine Trennung vom Silbernitrat unmöglich war. Mit frischgefälltem Silbercarbo-

nat zum Ziele zu kommen, war ebenfalls von keinem Erfolg begleitet. Die Ureïdosäure besitzt somit nur geringe Acidität.

Zur Darstellung des Aethylesters waren nur noch kleine Mengen der freien Säure vorhanden. Er lässt sich durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Alkohol, der die freie Säure suspendiert enthält, darstellen. Zu näheren Untersuchungen war die Ausbeute zu gering. Der Schmelzpunkt dürfte ungefähr bei 75° liegen.

**Zur besseren Uebersicht seien hier kurz die Resultate zusammengestellt:**

o-Phenylureïdozimmtsäure.
Silbersalz.
Aethylester.
o-Phenylureïdodihydrozimmtsäure.
o-Phenylureïdodibromzimmtsäure.

---

m-Phenylureïdozimmtsäure.
Silbersalz.
Aethylester.
m-Phenylureïdodihydrozimmtsäure.
m-Phenylureïdodibromzimmtsäure.

---

p-Phenylureïdozimmtsäure.
Silbersalz.
Aethylester.
p-Phenylureïdodihydrozimmtsäure.
p-Phenylureïdodibromzimmtsäure.

---

Phenylureïdobenzolsulfosäure.
Aethylester.
Natriumsalz.
Calciumsalz.
Baryumsalz.
Silbersalz.

---

Phenylureïdomethylessigsäure.